

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

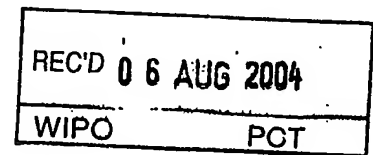
11.06.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 7月31日

出願番号
Application Number: 特願2003-283297
[ST. 10/C]: [JP 2003-283297]



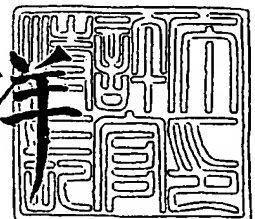
出願人
Applicant(s): グンゼ株式会社
三井化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 4734
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B32B 27/00
B32B 27/32

【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県守山市森川原町 1 6 3 番地 グンゼ株式会社プラスチック
事業部守山工場製造第 3 課内
【氏名】 若井 睦巳

【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県守山市森川原町 1 6 3 番地 グンゼ株式会社プラスチック
事業部技術開発課内
【氏名】 奥田 智久

【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県守山市森川原町 1 6 3 番地 グンゼ株式会社プラスチック
事業部技術開発課内
【氏名】 森川 陽

【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県守山市森川原町 1 6 3 番地 グンゼ株式会社研究開発セン
ター内
【氏名】 円尾 正晴

【発明者】
【住所又は居所】 滋賀県守山市森川原町 1 6 3 番地 グンゼ株式会社研究開発セン
ター内
【氏名】 丸市 直之

【特許出願人】
【識別番号】 000001339
【氏名又は名称】 グンゼ株式会社
【代表者】 小谷 茂雄

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 061399
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

下記樹脂組成物（１）からなる表裏フィルム層と下記樹脂組成物（２）からなる中間フィルム層とを有する少なくとも３層以上積層された熱収縮性フィルムの表フィルム層にオーバーコート層が設けられたことを特徴とする多層熱収縮性フィルム。

樹脂組成物（１）：環状オレフィン系樹脂 55～95 質量％と直鎖状低密度ポリエチレン 45～5 質量％とからなる樹脂組成物。

樹脂組成物（２）：プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体 95～55 質量％又は該共重合体を主成分とする樹脂組成物 95～55 質量％と環状オレフィン系樹脂 5～45 質量％とからなる樹脂組成物。

【請求項 2】

前記多層熱収縮性フィルムの裏フィルム層にインナーコート層がさらに設けられたことを特徴とする多層熱収縮性フィルム。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の多層熱収縮性フィルムからなるラベルが熱収縮装着された容器。

【書類名】明細書

【発明の名称】多層熱収縮性フィルム及びそれからなるラベルが熱収縮装着された容器

【技術分野】

【0001】

本発明は環状オレフィン系樹脂を含む多層熱収縮性フィルムに関し、より詳しくは、耐熱性、耐ブロッキング性、滑性に優れ、特に、スーパー、コンビニ等におけるホットウォーマー用途や自動販売機におけるホットベンダー用途に最適な多層熱収縮性フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

緑茶、紅茶、コーヒー、スポーツ飲料、ジュース、飲料水等は瓶やペットボトルといった容器に充填されて販売される場合が多い。その際、商品名、原材料、使用上の注意等の情報を伝えるためと意匠性を持たせるために、容器外側に、印刷が施された熱収縮性ラベルを装着する。ラベルの材質としてはポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン等がある。

【0003】

また、容器がペットボトルの場合、リサイクルのために使用後回収したペットボトルからフレークやペレットに再生されることが多くなってきている。消費者がペットボトルと熱収縮性ラベルとを分別して廃棄しやすいように、即ち、手でペットボトルから熱収縮性ラベルを剥離しやすいように熱収縮性ラベルには予めミシン目加工が施されている。然しながら、熱収縮性ラベルが着いたままの状態での廃棄されるペットボトルもかなりある。この場合の分離工程の概略を以下に説明する。回収されたペットボトルは、人手、重量分離機、X線検査等によって、ガラス瓶、缶、塩ビボトル等他の容器から選別される。次いで、ペットボトルは数mm～10mm角に粉碎され、比重分離機によって、比重が1未満の熱収縮性ラベル粉碎体やキャップが除去される。更に、風力分離機によって、比重が1以上の熱収縮性ラベル粉碎体が除去される。こうして得たペットボトル粉碎体から、所期の再生ペットフレークまたは再生ペットペレットが得られる。

【0004】

前記した比重分離機とは、粉碎体を水中に入れ、水に浮くもの（比重が1未満の熱収縮性ラベルやキャップ）と水に沈むもの（比重が1以上の熱収縮性ラベルやペットボトル粉碎体）とを分離する装置であり、また、風力分離機とは、粉碎体を払って、下から風を当て熱収縮性ラベル粉碎体を吹き飛ばす装置である。各々の原理から、比重分離機は単位時間当たりの処理能力が大きいのにに対し、風力分離機のそれは小さい。このため、比重分離機で除去できる比重が1未満の熱収縮性ラベルが要望されている。

【0005】

しかしながら、前記のラベルのうちポリスチレンラベルやポリエステルラベルは比重が1より大きいため、リサイクル工程において比重分離機で分離できないという問題がある。一方、ポリオレフィンラベルは比重が1未満であるが、腰や光沢が不十分であり、有機溶剤によるセンターシール加工では製造することができないという問題がある。

【0006】

このような欠点を克服するものとして、環状オレフィン系樹脂を含む多層熱収縮性フィルムが開示されている（例えば、特許文献1、特許文献2参照）。

【0007】

【特許文献1】特開2002-234115号公報（特許請求の範囲、第3頁段落0012～第6頁段落0040）

【特許文献2】特開2001-162725号公報（特許請求の範囲、第3頁段落0017～第5頁段落0031）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

然しながら特許文献1、2で開示された多層熱収縮性フィルムは、ラベル用熱収縮性フィルムに求められる種々の特性、特に重要視される特性である熱収縮率、ミシン目適性（縦方向の引裂伝播強度）、ヘーズ、光沢、腰、耐衝撃強度、収縮応力等を全て満足させるものではない。

また、最近ではスーパー、コンビニ等におけるホットウォーマー用途や自動販売機におけるホットベンダー用途が急速に拡大しているが、特許文献1、2で開示された多層熱収縮性フィルムは表面の耐熱性、耐ブロッキング性、滑性が劣るため、フィルム同士（容器同士）がブロッキングするという不具合があること、及び、裏面の耐熱性、耐ブロッキング性、滑性が劣るため、フィルムと容器とがブロッキングするという不具合があることから前記の用途には使用できないという欠点があった。

本発明が解決しようとする課題は、これらの全てを満足させるラベル用として最適の熱収縮性フィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記の課題を解決するため本発明は、下記樹脂組成物（1）からなる表裏フィルム層と下記樹脂組成物（2）からなる中間フィルム層とを有する少なくとも3層以上積層された熱収縮性フィルムの表フィルム層にオーバーコート層が設けられた多層熱収縮性フィルムであることを特徴とする。

樹脂組成物（1）：環状オレフィン系樹脂55～95質量%と直鎖状低密度ポリエチレン45～5質量%とからなる樹脂組成物。

樹脂組成物（2）：プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体95～55質量%又は該共重合体を主成分とする樹脂組成物95～55質量%と環状オレフィン系樹脂5～45質量%とからなる樹脂組成物。

また、前記多層熱収縮性フィルムの裏フィルム層にインナーコート層がさらに設けられた多層熱収縮性フィルムであることを特徴とする。

さらに、このような多層熱収縮性フィルムからなるラベルが熱収縮装着された容器であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明のフィルムは軽く、比重を1未満とするとペットボトルのリサイクル工程において比重分離機による分離が可能となる。

また、要求されるヘーズ（透明性）、光沢、耐衝撃強度、収縮応力、腰（硬さ）等のレベルを維持しながら、熱収縮特性（高熱収縮率）とミシン目特性（縦方向の低引裂強度）に優れる。

さらに、耐熱性、耐ブロッキング性、滑性に優れているので、スーパー、コンビニ等におけるホットウォーマー用途や自動販売機におけるホットベンダー用途に最適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

まず、本発明のフィルムについて説明する。

本発明の表裏フィルム層を形成する構成成分の一つである環状オレフィン系樹脂とは、

例えば、（a）エチレンまたはプロピレンと環状オレフィン（例えばノルボルその誘導体やテトラシクロドデセン及びその誘導体など）とのランダム共重合体、該環状オレフィンの開環重合体または α -オレフィンとの共重合体、（c）前記（b）の重合体の水素添加物、（d）不飽和カルボン酸及びその誘導体等による前記（a）～（c）のグラフト変性物などである。該環状オレフィン系樹脂の比重は好ましくは1.00～1.06であり、GPC法により測定される数平均分子量は好ましくは1000～100万のものである。

【0012】

また、該環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度は、好ましくは60～90℃、より好ましくは70～80℃である。60℃未満では自然収縮率が大きくなる傾向にある。

一方、90°Cを超えると横方向の熱収縮率が小さくなる傾向にある。

【0013】

本発明の表裏フィルム層を形成する他の構成成分である直鎖状低密度ポリエチレンの密度は、好ましくは0.910~0.935 g/cm³、より好ましくは0.912~0.930 g/cm³、さらに好ましくは0.915~0.925 g/cm³である。

【0014】

また、該直鎖状低密度ポリエチレンのメルトフローレート (MFR) (190°C、21.18 N) は、好ましくは0.2~30 g/10 min、より好ましくは0.5~25 g/10 min、さらに好ましくは1.0~20 g/10 minである。

【0015】

直鎖状低密度ポリエチレンにおいて、エチレンと共重合される α -オレフィンとしては少なくとも1種の炭素数4~12の α -オレフィンが好ましく、これらの中でもエチレンと1-ブテンもしくは1-ヘキセンとの2元共重合体、又はエチレンと1-ブテンと1-ヘキセンとの3元共重合体がより好ましい。これらの中でも、さらに好ましいのはエチレンと1-ヘキセンとの2元共重合体である。

【0016】

環状オレフィン系樹脂と直鎖状低密度ポリエチレンの混合比率は、環状オレフィン系樹脂55~95質量%、直鎖状低密度ポリエチレン45~5質量%、好ましくは環状オレフィン系樹脂60~90質量%、直鎖状低密度ポリエチレン40~10質量%である。

直鎖状低密度ポリエチレンの混合比率が45質量%を越える場合には、ヘーズ(透明性)が悪くなる傾向にある。

一方、直鎖状低密度ポリエチレンの混合比率が5質量%未満の場合には、コロナ放電処理後のフィルム表面の滑性が悪くなり、フィルム製造時の巻き取り工程においてトラブルが発生し易くなる傾向にある。

なお、表フィルム層と裏フィルム層の樹脂構成、即ち、表フィルム層と裏フィルム層の環状オレフィン系樹脂や直鎖状低密度ポリエチレンの種類(MFRの差違も含む)は、同じものであっても異なるものであってもよい。また、それらを2種類以上含むものであってもよい。また、樹脂組成比も同じものであっても異なるものであってもよい。

より好ましくは表フィルム層と裏フィルム層とは樹脂構成及び樹脂組成比が同じものである。

【0017】

表裏フィルム層を形成する樹脂組成物には、本発明の本質を損なわない範囲内で、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、滑剤、紫外線防止剤、安定剤、着色剤、石油樹脂、低密度ポリエチレン、あるいは他の樹脂等公知のものを合目的的に添加してもよい。

【0018】

本発明の中間フィルム層に用いられるプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体とは、プロピレンを主成分とするランダム共重合体であり、 α -オレフィンとしては炭素数2~12(3は除く)のもの、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン等からなるものが好ましく、共重合体は2種類以上の α -オレフィンを含むものであってもよい。また、異なる種類(MFRの差違も含む)のプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体の混合物であってもよい。プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体としては、より好ましくはプロピレン-エチレンランダム共重合体又はプロピレン-エチレン- α -オレフィン3元ランダム共重合体である。更に好ましくはエチレン含有量が2~8モル%のプロピレン-エチレンランダム共重合体である。

【0019】

中間フィルム層を形成するプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体には、石油樹脂を添加することがより望ましい。石油樹脂を添加することにより、横方向の熱収縮率が大きくなるという効果が得られる。石油樹脂の添加量は、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体100質量部に対して好ましくは5~70質量部、より好ましくは25~55質量部である。

石油樹脂の添加量が5質量部未満の場合には添加による効果が小さく、70質量部を超える場合には硬く脆くなり、強度の小さい物性の劣るフィルムとなり、又フィルム製造時に樹脂が押出機のスクリュウに巻き付き、所謂ブリッジを起こし易くなり、吐出圧変動を起こし、安定吐出ができ難くなる傾向にある。

本発明で言う石油樹脂とは脂肪族系炭化水素樹脂、芳香族系炭化水素樹脂、脂環族系炭化水素樹脂、又はそれらの水素添加物等、あるいはロジン、ロジンエステル、テルペン樹脂等を言い、特に、これらの水素添加物がより好ましい。

【0020】

中間フィルム層には、前記プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体に非晶性エチレン- α -オレフィン共重合体及び／又は非晶性プロピレン- α -オレフィン共重合体を添加することが望ましい。非晶性エチレン- α -オレフィン共重合体及び／又は非晶性プロピレン- α -オレフィン共重合体を添加することにより、フィルムの耐衝撃強度が向上するという効果が得られる。

非晶性エチレン- α -オレフィン共重合体、非晶性プロピレン- α -オレフィン共重合体としてはエチレン又はプロピレンを主成分とする非晶性の樹脂であれば特に限定するものではない。好ましい樹脂として、例えば、非晶性のエチレン-1-ブテンランダム共重合体が挙げられる。

非晶性エチレン- α -オレフィン共重合体及び／又は非晶性プロピレン- α -オレフィン共重合体の添加量は、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体100質量部又はプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体と石油樹脂との樹脂組成物100質量部に対して、好ましくは3～30質量部、より好ましくは、5～20質量部である。添加量が3質量部未満の場合には添加による効果が小さく、30質量部を超える場合にはフィルムの腰（硬さ）が低下する傾向にある。

【0021】

本発明の中間フィルム層は、前記したプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体又は該共重合体を主成分とする樹脂組成物と環状オレフィン系樹脂との樹脂組成物からなる。環状オレフィン系樹脂とは前記したものであって、表裏フィルム層を形成する環状オレフィン系樹脂と同じものであってもよいし違うものであってもよいが、同じものの方がより好ましい。

その混合量は、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体95～55質量%又は該共重合体を主成分とする樹脂組成物95～55質量%と環状オレフィン系樹脂5～45質量%、好ましくはプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体94～65質量%又は該共重合体を主成分とする樹脂組成物94～65質量%と環状オレフィン系樹脂6～35質量%、より好ましくはプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体93～70質量%又は該共重合体を主成分とする樹脂組成物93～70質量%と環状オレフィン系樹脂7～30質量%である。

プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体又は該共重合体を主成分とする樹脂組成物が95重量%を超え、環状オレフィン系樹脂が5重量%未満の場合には、縦方向の引裂伝播強度が大きくなる傾向にあり、又、腰（硬さ）が低下する傾向にある。

一方、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体又は該共重合体を主成分とする樹脂組成物が55重量%未満、環状オレフィン系樹脂が45重量%を超える場合には、縦方向の引裂伝播強度が小さくなりすぎ、好ましくない傾向にある。

【0022】

中間フィルム層には、本発明の本質を損なわない範囲内で、帯電防止剤、滑剤、紫外線防止剤、安定剤、着色剤、直鎖状低密度ポリエチレン、あるいは他の樹脂等公知のものを合目的に添加してもよい。

【0023】

表裏フィルム層及び中間フィルム層の厚さの構成比は、好ましくは表フィルム層／中間フィルム層／裏フィルム層＝1／2～10／1、より好ましくは表フィルム層／中間フィルム層／裏フィルム層＝1／3～7／1、更に好ましくは、表フィルム層／中間フィルム層

／裏フィルム層＝1／3～5／1である。トータルのフィルム厚さは通常30～70 μm が好ましい。

【0024】

後記するオーバーコート剤、インナーコート剤、及び印刷インキとの密着性を向上させるため、フィルムの両面にコロナ放電処理を施すのが望ましい。

コロナ放電処理強度としては、濡れ張力が380～480 $\mu\text{N}/\text{cm}$ を維持できるような強度が好ましい。濡れ張力が380 $\mu\text{N}/\text{cm}$ 未満では、印刷インキやオーバーコート剤、インナーコート剤との密着性が劣る傾向にある。一方、濡れ張力が480 $\mu\text{N}/\text{cm}$ を超えると、フィルムの滑性が悪くなる傾向にある。

【0025】

本発明のフィルムは公知の方法によって製造することができる。例えば、複数の押出機を用いて樹脂を溶融し、Tダイから共押出し、チルドロールで冷却固化し、縦方向にロール延伸をし、横方向にテンター延伸をし、熱固定し、冷却し、両面にコロナ放電処理をし、巻取機にて巻き取ることによりフィルムを得る方法が例示できる。また、チューブラー法により製造したフィルムを切り開いて平面状とする方法も適用できる。

【0026】

縦方向の延伸は必ずしも必要ではないが、フィルムの横方向への裂け易さを改善するために若干の縦方向の延伸を行う方が望ましい。

縦方向にロール延伸する条件としては以下の範囲がより好ましい。即ち、予熱ロールの温度は70～90℃、延伸するための第1ニップロール、第2ニップロールの温度は80～95℃、延伸倍率は1.05～1.30倍、そして延伸時間はできるだけ短い方が好ましく、具体的には0.1～0.3秒が好ましい。

【0027】

横方向のテンターによる延伸条件としては以下の範囲がより好ましい。即ち、温度110～120℃でフィルムを充分予熱した後、延伸ゾーンを少なくとも2ゾーンに分けて延伸ゾーン入り口側の温度を95℃以下とし、延伸ゾーン出口側の温度を85℃以下とするのが好ましい。

そして延伸倍率は4.5～5.5倍とするのが好ましい。又、延伸時間は5～12秒が好ましい。

【0028】

熱固定の条件としては以下の範囲がより好ましい。即ち、温度70℃～80℃で時間4～7秒かけて3～8%弛緩させながら熱固定を行うのが好ましい。

【0029】

かくして得られたフィルムは印刷工程に回される。印刷方法としては、通常、グラビア印刷が好ましい。印刷インキとしては、フィルムと密着性がよいものであれば特に限定するものではない。例えば、ウレタン系樹脂と硝化綿との混合物やアクリル樹脂を樹脂分とするインキが例示できる。

印刷する面は表フィルム層側であっても裏フィルム層側であってもよいが、より光沢を出すために、通常、フィルムの裏フィルム層、即ち、ラベルにしたときの内面となる層に印刷する。

印刷の図柄は、ラベルにしたときの上端部と下端部とが非印刷部となるように、間欠的な図柄になっており、その間隔（非印刷部）は80mm以下、通常3～40mm程度である。又、後記するセンターシールのシール代（通常、3～20mm幅程度）の両端部に相当する部分も非印刷部となるような図柄が一般的である（図2参照）。

【0030】

次いで、ホットウォーマー用途やホットベンダー用途に必要とされる耐熱性、耐ブロッキング性、滑性を付与するため、フィルムの表フィルム層側にオーバーコート層を設ける。オーバーコート層は、表フィルム層のうち少なくとも後記するセンターシール部に相当する部分を除いて設ける必要がある。何故なら、表フィルム層の全面に設けると、必要とするセンターシール強度が確保できなくなるからである。センターシール部に相当する部分

を除く表フィルム層全面にオーバーコート層を設けることがより好ましい。

オーバーコート層を形成するためのオーバーコート剤は、樹脂をトルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール等適宜の溶剤に溶解したものである。該樹脂はフィルムの表フィルム層と密着性がよく、且つ必要な耐熱性を有するものであれば特に限定するものではない。例えば、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリアミド樹脂が例示できる。これらの中でも、耐熱性を容易にコントロールすることができるという点からアクリル樹脂が好ましい。

耐ブロッキング性、滑性をさらに向上させるため、オーバーコート剤にはシリコンオイルやポリエチレンワックス、フッ素系ワックス等を添加することがより好ましい。

耐熱性、耐ブロッキング性の好ましい目安としては、フィルムのオーバーコート層同士が向かい合うように重ねて、荷重 17 g/cm^2 、温度 70°C で 14 日間放置した後フィルム同士がブロッキングしていない状態のものである。

また、滑性の好ましい目安としては、ASTM D 1894 に準拠して測定した μs (静摩擦係数) 及び μd (動摩擦係数) が $0.13 \sim 0.35$ 、より好ましくは $0.15 \sim 0.25$ である。

オーバーコート層 (乾燥後) の厚さは好ましくは $0.2 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ である。

なお、オーバーコート剤に架橋アクリル樹脂やシリカ等の微粒子を添加することにより、オーバーコート層を艶消し調とすることも可能である。

【0031】

フィルムの表フィルム層側にオーバーコート層を設ける手段は各種のコーティング等の手段によってもよいが、グラビア印刷を利用するのがより好ましい。何故ならば、前記の印刷と同じ印刷機で連続して行えるからである。この場合、印刷後フィルムを反転してからオーバーコート層を設ける必要がある。

グラビア印刷にてオーバーコート層を設けるときのオーバーコート剤の粘度は、ザーンカップ #3 で $13 \sim 20$ 秒が好ましい。

【0032】

ホットウォーマー用途やホットベンダー用途において、フィルムの裏フィルム層の非印刷部とペットボトル等の容器とのブロッキングを防止するために、フィルムの裏フィルム層側にさらにインナーコート層を設けることが望ましい。インナーコート層は後記するセンターシール部に相当する部分を除いた裏フィルム層全面に設けてもよいが、コストの点から、裏フィルム層のセンターシール部に相当する部分を除いた非印刷部をカバーする程度に設けるのがより好ましい (センターシール部までインナーコート層を設けると、必要とするセンターシール強度が確保できなくなる)。

インナーコート層を形成するインナーコート剤としては前記オーバーコート剤と同様のものが使用できる。インナーコート層 (乾燥後) の厚さは好ましくは $0.2 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ である。

フィルムの裏フィルム層側にインナーコート層を設ける手段は各種のコーティング等の手段によってもよいが、グラビア印刷を利用するのがより好ましい。そしてオーバーコートも同様にグラビア印刷を利用すれば、印刷、インナーコート、及びオーバーコートが 1 つの印刷機で連続して行え、生産性に優れる。この場合、印刷後インナーコートを設け、次いで、フィルムを反転してからオーバーコート層を設ける必要がある。

グラビア印刷にてインナーコート層を設けるときのインナーコート剤の粘度は、ザーンカップ #3 で $13 \sim 20$ 秒が好ましい。

【0033】

かくして得た本発明の多層熱収縮性フィルムは、 90°C 温水に 10 秒間浸漬したときの横方向の熱収縮率が 50% 以上あり、縦方向の引裂伝播強度が $800 \sim 350 \text{ mN}$ 、好ましくは $750 \sim 350 \text{ mN}$ である。熱収縮率がこのように大きいので、例えば、ボトルの肩部までラベルを被せても十分な収縮性と残留収縮応力とがあり、又、縦方向の引裂伝播強度がこのように小さいので、ミシン目加工の施された収縮ラベルをボトルから手で容易に

剥離することができる。

このような物性を有するフィルムは、各層の樹脂構成・樹脂組成、各層の厚みの比、縦方向と横方向の延伸条件（予熱温度、延伸倍率、延伸温度、延伸速度）、熱固定条件等を前記した範囲内で組み合わせることにより容易に得られる。

なお、90℃温水に10秒間浸漬したときの横方向の熱収縮率の上限は、ラベル用として求められる種々の物性とのバランスから70%程度に抑えることが望ましい。又、沸騰水に10秒間浸漬したときの横方向の熱収縮率は60～80%程度である。

【0034】

次に、本発明の多層熱収縮性フィルムから収縮ラベルを作製する方法を以下に例示する。平面状の熱収縮性フィルムからチューブ状のラベルを得るために有機溶剤によるセンターシールを行う。このセンターシール加工について図1に基づいて説明する。図1は代表的なセンターシール加工方法を表す簡略図（斜視図）であり、1は両端部を封筒貼り状に折り畳んだフラット状フィルム、2はセンターシールしてなるチューブ状フィルム、3はセンターシール部、4はシール代、5は有機溶剤を塗布するノズル、6はニップロールを示す。フィルムは図1の矢印方向に走行し、ノズル5からシール代4のシール部に有機溶剤が塗布され、ニップロール6にて圧着することにより、チューブ状フィルムを作製する。

次いで、これを適宜の長さにカットして収縮ラベルが得られる。なお、センターシールの速度は通常100～250m/分、好ましくは130～200m/分である。

用いる有機溶剤は、フィルムの表裏フィルム層を溶解又は膨潤させるものであれば特に限定するものではない。安定した生産性という点からは、有機溶剤としてシクロヘキサンまたはシクロヘキサンを主成分としメチルエチルケトン等を副成分とするものがより好ましい。

なお、ミシン目加工（図は省略）は前記のセンターシールの直前に行うのがよい。

【0035】

本発明の収縮ラベルの比重を1未満（印刷インキやオーバーコート層、インナーコート層を含めての比重）とすると、リサイクルの点からペットボトル用としてより好ましいものとなる。

本発明の熱収縮性フィルムから作製された収縮ラベルが装着される容器としてはペットボトルが前記したように好ましいが、これに限定するものではなく、その他のプラスチック容器やガラス製容器であっても構わない。

【実施例】

【0036】

次に代表的な実施例を比較例と共に挙げて説明する。本発明で使用した物性値の測定及び評価は以下によった。

【0037】

90℃温水中（又は沸騰水中）における横方向の熱収縮率の測定は以下の方法によった。即ち、多層熱収縮性フィルムから縦×横＝100mm×100mmのサンプル10枚を切り取る。そしてこのサンプルの1枚を90℃の温水（又は沸騰水）に10秒間浸漬させ、すぐに取り出して冷水にて冷却した後、横方向の長さL（mm）を測定する。そして100-Lを算出する。同様のことを残りの9枚のサンプルで繰り返し、計10枚の平均値（10点平均値）を90℃（又は沸騰水）の横方向の熱収縮率とした。

【0038】

フィルムの縦方向の引裂伝播強度の測定は以下の方法によった。即ち、株式会社東洋精機製作所製軽荷重引裂試験機を使用し、JIS P 8116に準拠して測定した（10点平均値）。

【0039】

横方向の収縮応力の測定は以下の方法によった。即ち、フィルムの横方向×フィルムの縦方向＝150mm長×10mm幅にサンプルを切り出し、間隔が100mmになるようにフィルムの横方向に標線を入れ、チャック間距離100mmでサンプルを新東科学株式会社製 HEIDON 17 PEELING TESTER にセットした後、90℃の温水中

に30秒間浸漬し、この間の最大応力を測定する。同様に計10枚のサンプルについて最大応力を測定し、その平均値(10点平均値)を収縮応力とした。

【0040】

フィルムの腰(硬さ)の測定は、株式会社東洋精機製作所製 LOOP STIFFNESS TESTERを用いて測定した(10点平均値)。

【0041】

フィルムの μ_s (静摩擦係数)、 μ_d (動摩擦係数)の測定は以下の方法によった。即ち、新東科学株式会社製 HEIDON surface property tester 14DRを使用し、ASTM D 1894に準拠して測定した(10点平均値)。

【0042】

オーバーコート層(オーバーコート層のないフィルム(比較例1)は表フィルム層)の耐ブロッキング性評価は以下の方法によった。即ち、フィルムの横方向×フィルムの縦方向=50mm幅×50mm幅にサンプルを切り出し、オーバーコート層(オーバーコート層のないフィルム(比較例1)は表フィルム層)同士が向かい合うように重ねて、荷重17g/cm²、温度70℃で14日間放置した後フィルム同士がブロッキングしていない状態のものを○、少しブロッキングしているものを△、ブロッキングしているものを×とした。

なお、評価が○のものはホットウォーマー、ホットベンダーでの実使用でもフィルム同士のブロッキング現象が発生しない。

【0043】

インナーコート層(インナーコート層のないフィルム(比較例1)は裏フィルム層)の耐ブロッキング性評価は以下の方法によった。即ち、ペットボトルにラベルを熱収縮装着させ温度70℃で14日間放置した後、ミシン目からラベルを手で剥離したとき、フィルムの非印刷部において痕跡が残らずきれいに剥離できたものを○、痕跡が残ったものを△、フィルムが破れるほど強くブロッキングしていたものを×とした(フィルムの印刷部は耐ブロッキング性良好)。

なお、評価が○のものはホットウォーマー、ホットベンダーでの実使用でもフィルムとボトルとの間でブロッキング現象が発生しない。

【0044】

(実施例1)

表裏フィルム層となるエチレンと環状オレフィンとのランダム共重合体(三井化学株式会社製 APEL8009T)68質量%と、1-ヘキセンを共重合成分とする直鎖状低密度ポリエチレン(三井住友ポリオレフィン株式会社製 エボリユーSP2320)31質量%と、エボリユーSP2320をベース樹脂とし合成シリカを10質量%含むマスターバッチ1質量%との樹脂組成物、及び、中間フィルム層となる石油樹脂を含有するプロピレン-エチレンランダム共重合体(三井住友ポリオレフィン株式会社製F239V)72質量%と、非晶性エチレン-1-ブテン共重合体(三井化学株式会社製タフマーA4085)8質量%と、エチレンと環状オレフィンとのランダム共重合体(三井化学株式会社製 APEL8009T)20質量%との樹脂組成物を、それぞれ別個の押出機に投入し185℃の共押出し用Tダイから共押出しし、25℃のチルドロール上に引き取り冷却固化させた後、予熱ロール温度80℃、第1ニップロール温度85℃、第2ニップロール温度90℃、延伸時間0.25秒で縦方向に1.2倍のロール延伸を行い、次いで118℃で9秒間予熱した後、第1延伸ゾーン(延伸ゾーン入り口側)90℃、第2延伸ゾーン(延伸ゾーン出口側)77℃、各々フィルムの滞留時間5秒(従って延伸時間は10秒)で、横方向に5.0倍のテンター延伸をし、同テンター内で温度75℃で時間6秒かけて幅方向に7%弛緩させながら熱固定し、約25℃の冷風でフィルムを冷却し、次いでフィルムの両面を各々3.5w・分/m²の強度でコロナ放電処理し、巻き取った(表裏面の濡れ張力を測定すると両面とも460μN/cmであった)。

このフィルムの厚さは、表裏フィルム層が共に8μm、中間フィルム層が34μm、トータル50μmであった。

【0045】

次いで、このフィルムの片面（裏フィルム層と呼ぶ）に、グラビア印刷機で印刷インキとして大阪印刷インキ製造株式会社製 フェスタ14007（樹脂分はウレタン-硝化綿系樹脂）を用いて、所定の図柄の5色印刷を施した。印刷図柄はフィルムの幅方向に4丁取りで（4分割スリット可能な）、ラベルにしたときの上端部と下端部とが非印刷部となるように、間欠的な図柄になっており、その間隔は10mmであった。又、センターシールのシール代（6mm幅）の両端部に相当する部分も非印刷部となるような図柄であった（図2参照）。

引き続き、同印刷機で大阪印刷インキ製造株式会社製 フェスタスリップ14092 インナーコート剤（樹脂はアクリル樹脂、少量のシリコンオイル、ポリエチレンワックス、フッ素系ワックスを含む）を用いて、裏フィルム層のセンターシール部に相当する部分を除いた非印刷部をカバーする程度にインナーコート層を設けた（乾燥後の厚さは1.0 μ m）。

引き続き、同印刷機内でフィルムを反転させ、大阪印刷インキ製造株式会社製 フェスタ14008 オーバーコートメジウム改1（樹脂はアクリル樹脂、少量のシリコンオイル、ポリエチレンワックス、フッ素系ワックスを含む）を用いて、反対面（表フィルム層と呼ぶ）のセンターシール部に相当する部分を除く全面にオーバーコート層を設けた（乾燥後の厚さは1.0 μ m）。

このフィルムの横方向の熱収縮率（90℃温水10秒と沸騰水10秒の）、縦方向の引裂伝播強度、90℃温水中の横方向収縮応力、腰（硬さ）、及びオーバーコート層の耐ブロッキング性評価を表1に示す。

また、フィルム全面にオーバーコート層とインナーコート層とを設けたものを別途作成した。このフィルムのオーバーコート層同士の μ s、 μ d、インナーコート層同士の μ s、 μ dを表1に示す。

【0046】

（実施例2）

実施例1で得たフィルムをスリッター機で4丁に（4分割に）スリットし、得られた1本のフィルムを用いて、丸形状の1本線のミシン目加工を施しながら（図は省略）、図1に示すような機構のセンターシール装置を用い、有機溶剤としてシクロヘキサン100質量部とメチルエチルケトン5質量部との混合溶剤を用い、インナーコート層（印刷面）が内面になるようにして加工速度150m/分でセンターシールしチューブ状の熱収縮性ラベル（原反）を作製した。なお、折り径は108.5mm、シール代は6mm幅であった。次いで、このチューブを80mm長にカットして筒状熱収縮性ラベルとし、ペットボトルを挿入し、湿熱方式の収縮トンネル（長さ5m、蒸気圧0.05～0.07MPa）を用いて90℃、7秒湿熱処理して、該ラベルをペットボトルに熱収縮装着させた。ラベルはタイトにボトルに密着しており、シワ、アバタ等のない美しいものであった。このインナーコート層の耐ブロッキング性評価は○であった。なお、このラベルは縦方向の引裂伝播強度が適度に小さいので、ミシン目から手で容易にラベルを剥離することができた。

【0047】

（比較例1）

インナーコート層及びオーバーコート層を設けなかった以外実施例1と同様にして、印刷が施された熱収縮性フィルムを得た。

このフィルムの表フィルム層の耐ブロッキング性評価を表1に示す。

次いで、このフィルムを用いる以外実施例2と同様にして、ペットボトルに熱収縮装着させた。この裏フィルム層（印刷面側）の耐ブロッキング性評価は×であった。

印刷を施す前のフィルムの表フィルム層同士の μ s、 μ d、及び表フィルム層同士の μ s、 μ dを表1に示す。

【0048】

（実施例3）

中間層の樹脂組成を、F239Vを65質量%、タフマーA4085を7質量%、APEL8009Tを28質量%とした以外実施例1と同様にして、オーバーコート層及びインナーコート層が設けられた多層熱収縮性フィルムを得た。

このフィルムの横方向の熱収縮率（90℃温水10秒と沸騰水10秒の）、縦方向の引裂伝播強度、90℃温水中の横方向収縮応力、腰（硬さ）、及びオーバーコート層の耐ブロッキング性評価を表1に示す。

次いで、このフィルムを用いる以外実施例2と同様にして、ペットボトルに熱収縮装着させた。このインナーコート層の耐ブロッキング性評価は○であった。

【0049】

（比較例2）

中間層の樹脂組成を、F239Vを45質量%、タフマーA4085を5質量%、APEL8009Tを50質量%とした以外実施例1と同様にして、オーバーコート層及びインナーコート層が設けられた多層熱収縮性フィルムを得た。

このフィルムの横方向の熱収縮率（90℃温水10秒と沸騰水10秒の）、縦方向の引裂伝播強度、90℃温水中の横方向収縮応力、腰（硬さ）、及びオーバーコート層の耐ブロッキング性評価を表1に示す。

次いで、このフィルムを用いる以外実施例2と同様にして、ペットボトルに熱収縮装着させた。このインナーコート層の耐ブロッキング性評価は○であった。

【0050】

（比較例3）

中間層の樹脂組成を、F239Vを90質量%、タフマーA4085を10質量%とした以外実施例1と同様にして、オーバーコート層及びインナーコート層が設けられた多層熱収縮性フィルムを得た。

このフィルムの横方向の熱収縮率（90℃温水10秒と沸騰水10秒の）、縦方向の引裂伝播強度、90℃温水中の横方向収縮応力、腰（硬さ）、及び表フィルム層の耐ブロッキング性評価を表1に示す。

次いで、このフィルムを用いる以外実施例2と同様にして、ペットボトルに熱収縮装着させた。このインナーコート層の耐ブロッキング性評価は○であった。

【0051】

（実施例4）

中間層の樹脂組成を、45質量%のF239Vと5質量%のタフマーA4085と50質量%の比較例3で得たフィルムの粉碎品との混合物（APEL8009Tの中間層に占める割合は約12質量%）とした以外実施例1と同様にして、オーバーコート層及びインナーコート層が設けられた多層熱収縮性フィルムを得た。

このフィルムの横方向の熱収縮率（90℃温水10秒と沸騰水10秒の）、縦方向の引裂伝播強度、90℃温水中の横方向収縮応力、腰（硬さ）、及びオーバーコート層の耐ブロッキング性評価を表1に示す。

次いで、このフィルムを用いる以外実施例2と同様にして、ペットボトルに熱収縮装着させた。このインナーコート層の耐ブロッキング性評価は○であった。

【0052】

（比較例4）

表裏フィルム層の樹脂組成に、アペル8009Tを99質量%、ベース樹脂としてのエポリューSP2320に10質量%の合成シリカを含ませたマスターバッチを1質量%用いた以外実施例1と同様にして、フィルムを製造しようとしたところ、巻き取り工程において皺が入り、満足なフィルムが得られなかった。

この表裏フィルム層の皺のない部分の μ_s 、 μ_d を測定すると、両層とも μ_s が0.75、 μ_d が0.74であった。

【0053】

(表1)

	実施例 1	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
熱収縮率						
90℃×10秒	58	58	58		59	56
沸騰水×10秒	66	66	66		67	66
引裂伝播強度 (mN)	642	558	696		323	834
収縮応力 (Mpa)	6.7	6.7	6.6		6.9	6.2
腰 (硬さ) (mN)						
縦方向	22.2	23.0	21.7		25.5	19.1
横方向	24.3	25.1	23.8		29.3	23.0
オーバーコート層				(注1)		
μs	0.20			0.45		
μd	0.18			0.44		
インナーコート層				(注2)		
μs	0.20			0.45		
μd	0.18			0.43		
オーバーコート層の 耐ブロッキング性 評価	○	○	○	(注1) ×	○	○

(注1) 表フィルム層を測定、評価

(注2) 裏フィルム層を測定

【図面の簡単な説明】

【0054】


【図1】 センターシール加工方法を示す簡略図である。

【図2】 実施例1で得た印刷図柄を説明する平面図である。

【符号の説明】

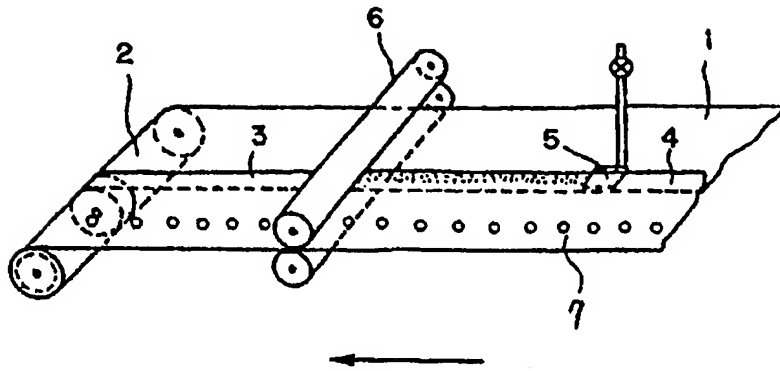
【0055】

- 1 フラット状フィルム
- 2 チューブ状フィルム
- 3 センターシール部
- 4 シール代
- 5 有機溶剤を塗布するノズル
- 6 ニップロール
- 7 ミシン目

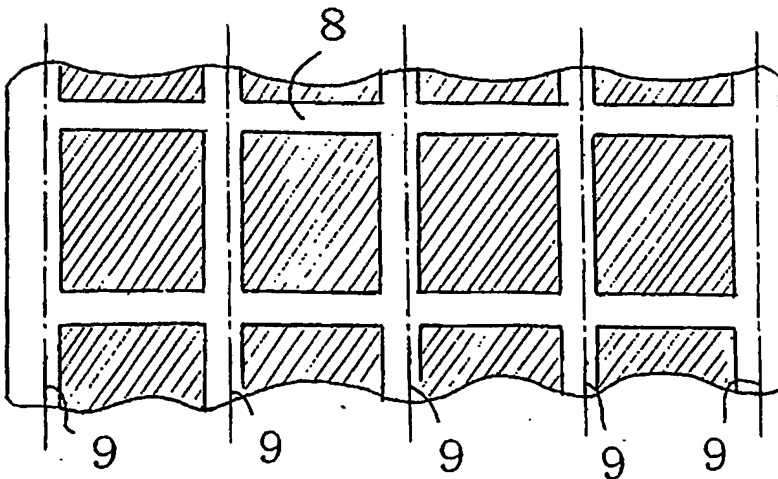
- 
- 8 非印刷部
 - 9 スリットされる位置

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 比重が小さく、熱収縮率、ミシン目特性に優れ、ホットウォーマー用途やホットペンダー用途への展開も可能なラベル用として最適な環状オレフィン系樹脂を含む多層熱収縮性フィルムを提供すること。

【解決手段】 環状オレフィン系樹脂 55～95質量%と直鎖状低密度ポリエチレン 45～55質量%との樹脂組成物からなる表裏フィルム層と、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体 95～55質量%又は該共重合体を主成分とする樹脂組成物 95～55質量%と環状オレフィン系樹脂 5～45質量%との樹脂組成物からなる中間フィルム層とを有する少なくとも3層以上積層された多層熱収縮性フィルムであって、表フィルム層にオーバーコート層が、裏フィルム層にインナーコート層が設けられた多層熱収縮性フィルムとする。

【選択図】 無し。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 2 8 3 2 9 7
受付番号	5 0 3 0 1 2 6 7 9 9 9
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 8 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 7月31日

【書類名】 出願人名義変更届
【整理番号】 4734
【提出日】 平成16年 6月 8日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2003-283297
【承継人】
 【識別番号】 000005887
 【氏名又は名称】 三井化学株式会社
【承継人代理人】
 【識別番号】 100101823
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大前 要
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 039295
 【納付金額】 4,200円

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-283297
受付番号	50400957722
書類名	出願人名義変更届
担当官	岩谷 貴志郎 7746
作成日	平成16年 7月13日

<認定情報・付加情報>

【承継人】

【識別番号】	000005887
【住所又は居所】	東京都港区東新橋一丁目5番2号
【氏名又は名称】	三井化学株式会社

【承継人代理人】

申請人	
【識別番号】	100101823
【住所又は居所】	大阪市中央区内平野町2-3-14 ライオンズ ビル大手前 大前国際特許事務所
【氏名又は名称】	大前 要

特願 2 0 0 3 - 2 8 3 2 9 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 3 3 9]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	京都府綾部市青野町膳所 1 番地
氏 名	ゲンゼ株式会社

特願 2003-283297

出願人履歴情報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日	1997年10月 1日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名	三井化学株式会社

2. 変更年月日	2003年11月 4日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区東新橋一丁目5番2号
氏 名	三井化学株式会社